

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053309

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 001 299.7
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

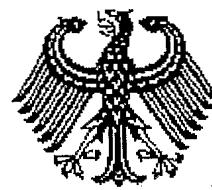
Date of receipt at the International Bureau: 28 January 2005 (28.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 001 299.7

Anmeldetag: 08. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: tesa AG, 20253 Hamburg/DE

Bezeichnung: Hitze-aktivierbare Haftklebemasse

IPC: C 09 J 133/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Hoiß

tesa Aktiengesellschaft
Hamburg

5

Beschreibung

Hitze-aktivierbare Haftklebemasse

Die Erfindung betrifft eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse, ein Verfahren zu deren
10 Herstellung sowie eine Verwendung einer derartigen Hitze-aktivierbare Haftklebemasse.

Hitze-aktivierbare Haftklebemassen sind bereits seit langem bekannt und werden häufig
für industrielle Haftklebeband-Anwendungen eingesetzt. Generell differenziert man zwi-
schen Klebebändern, die bei Raumtemperatur bereits einen Tack haben und bei denen
15 durch Hitzeeinwirkung die Klebkraft ansteigt, und Klebebändern, die bei Raumtemperatur
keinen Tack besitzen und Tack und Klebkraft erst bei erhöhten Temperaturen aufbauen.
Für Hitze-aktivierbare Haftklebebande werden sehr häufig Polyacrylat- bzw. Polymeth-
acrylatklebemassen eingesetzt. Diese Polymere besitzen diverse Vorteile gegenüber
anderen Elastomeren. Sie sind sehr stabil gegenüber UV-Licht, Sauerstoff und Ozon.
20 Synthetische und Naturkautschukklebemassen enthalten zumeist Doppelbindungen, die
diese Klebemassen gegen die vorher genannten Umwelteinflüsse labil machen. Ein wei-
terer Vorteil von Polyacrylaten ist ihre Transparenz.

Um nun Hitze-aktivierbare Haftklebemassen herzustellen, existieren verschiedene Mög-
lichkeiten. In US 4,045,517 werden Polymerblends aus einem Polyacrylat mit einer nied-
rigen Glasübergangstemperatur und einem Polymer mit einer hohen Glasübergangstem-
peratur eingesetzt. Die beschriebenen Haftklebebänder besitzen somit bereits bei
Raumtemperatur eine Klebrigkeits.

30 In JP 88056274-B werden Mischungen aus Polyacrylaten und Nitrilkautschuk als Hitze-
aktivierbare Klebemassen eingesetzt.

In US 4,199,646 werden Hitze-aktivierbare Klebebänder beschrieben, die aus Acrylat-
copolymeren bestehen, wobei zumindest ein Comonomer enthalten ist, welches nach der
35 Hitze-Aktivierung durch eine funktionellen Gruppe mit einem in der Mischung enthalten-

den Harz reagiert und somit durch eine Vernetzung die Hitzebeständigkeit des Klebebandes erhöht.

5 In US 4,545,843 werden Hitze-aktivierbare Acrylathaftklebemassen für poröse Substrate eingesetzt.

10 In US 4,880,683 werden Polyacrylate beschrieben, die Hitze-aktivierbar sind und bei einem Temperaturunterschied von 50 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur klebrig werden.

15 In US 5,905,099 werden Hitze-aktivierbare Acrylat- bzw. Methacrylathaftklebemassen beschrieben, die für reflektive Folien eingesetzt werden.

20 Alle obengenannten Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen weisen den Nachteil eines relativ weiten Aktivierungsbereiches auf, d. h. die Klebemassen werden in einem Bereich von größer 15 °C klebrig und sind somit nicht exakt schaltbar. Eine Erklärung hierfür ist der Polymerisationsprozeß, mit dem die Polyacrylate hergestellt wurden. In allen Fällen werden die Hitze-aktivierbaren Polyacrylate bzw. -methacrylate über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt mit dem Ergebnis, dass die Polymere eine breite Molekulargewichtsverteilung besitzen. Da die Glasübergangstemperatur von der Polymerkettenlänge abhängig ist, ist die Aktivierungstemperatur in einem weiten Bereich von ca. 10 °C gestreut.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile nach dem Stand der Technik zu beseitigen. Es soll insbesondere eine Haftklebemasse angegeben werden, die einen engen Aktivierungsbereich aufweist. Ferner sollen ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Haftklebemasse sowie eine Verwendung einer derartigen Haftklebemasse angegeben werden.

30 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 9 und 10 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 8 und 11.

35 Nach Maßgabe der Erfindung ist eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse vorgesehen, die ein Polymer oder Copolymer aus einer Monomerzusammensetzung umfaßt, die zumindest 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ umfaßt, wobei R_1 H

oder CH_3 darstellt und R_2 H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei das Polymer oder Copolymer

eine statische Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 120 °C aufweist;

5

einen Temperaturaktivierungsbereich von 15 °C oder weniger aufweist; und

eine Molekulargewichtsverteilung M_W/M_N von 2,5 oder weniger aufweist.

10 Die erfindungsgemäße Haftklebemasse kann durch kontrollierte radikalische Polymerisation erhalten werden. Mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation kann somit eine Haftklebemasse mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten werden, die einen engen Aktivierungsbereich aufweist.

15 Bei der Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ umfaßt, wobei R_1 H oder CH_3 darstellt und R_2 H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, handelt es sich somit, falls R_2 H darstellt, um Acrylsäure oder Methacrylsäure, und falls R_2 nicht H ist, um einen Acrylsäureester oder Methacrylsäureester.

20 M_W ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Polymers oder Copolymers. M_N ist das Zahlenmittel des Molekulargewichtes des Polymers oder Copolymers.

Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen sind Hitze-aktivierbare Poly(meth)acrylathaftkleber.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse auch als Haftklebemasse oder Acrylathaftklebemasse bezeichnet. Angaben, die sich auf das Polymer beziehen, gelten auch für das Copolymer und umgekehrt, sofern nicht anders angegeben. Das Polymer oder Copolymer wird im folgenden auch als Poly(meth)acrylat bezeichnet.

30

Die Erfindung wird nachstehend mit Bezug auf die Zeichnungen ausführlicher beschrieben, von denen

Fig. 1 ein DSC-Diagramm für eine erste Haftklebemasse des Standes der Technik ist;

Fig. 2 ein DSC-Diagramm für eine zweite Haftklebemasse des Standes der Technik ist;

5 Fig. 3 ein DSC-Diagramm für eine dritte Haftklebemasse des Standes der Technik ist;

Fig. 4 ein DSC-Diagramm für eine erste erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ist;

10 Fig. 5 ein DSC-Diagramm für eine zweite erfindungsgemäße Hitz-aktivierbare Haftklebemasse ist; und

Fig. 6 ein DSC-Diagramm für eine dritte erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ist.

Hitze-aktivierbare Poly(meth)acrylate

15 Die statische Glasübergangstemperatur eines Polymers wird bevorzugt nach einer Methode von Fox bestimmt (Fox, T.G. Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. 2) 1:123 (1956)).

Um eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse herzustellen, muß die statische Glasübergangstemperatur gegenüber konventionellen Acrylathaftklebemassen angehoben werden. Dies kann durch den Einsatz von Monomeren geschehen, die als Homopolymer 20 eine höhere statische Glasübergangstemperatur besitzen oder durch Veränderung der Anteile der Comonomerzusammensetzung.

Um die erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse gut handhaben zu können, wird bevorzugt eine statische Glasübergangstemperatur in einem Bereich von 0 bis 100 °C gewählt. Bei Temperaturen unterhalb 0 °C werden der Tack und die Klebkraft zu stark, und das Haftklebeband lässt sich nicht mehr gut repositionieren. Dennoch kann es für einige Anwendungen von Vorteil sein, auch Klebebänder mit einer statischen Glasübergangstemperatur von -10 °C einzusetzen. Bei statischen Glasübergangstemperaturen von größer 40 °C wird die Klebkraft bei Raumtemperatur extrem gering, so dass sich 30 diese Klebebänder nicht mehr sicher positionieren lassen. Dennoch existiert in der Industrie auch eine Reihe von Anwendungen, die diese Funktion nicht benötigen, so dass auch Hitze-aktivierbare Haftklebemassen mit einer statischen Glasübergangstemperatur von bis zu 120 °C Anwendung finden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt sich die Monomerzusammensetzung, aus der das Copolymer der erfindungsgemäßen Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse gebildet wird, folgendermaßen zusammen:

- 5 5 (a1) 10 bis 85 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines nicht-tertiären Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von 0 °C oder weniger aufweist;
- 10 10 (a2) 0 bis 70 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von mindestens 50 °C aufweist; und
- 15 15 (a3) 5 bis 50 Gew.-% eines Monomers, das eine polare funktionelle Gruppe trägt.
- 20 20 In einer sehr bevorzugten Ausführungsform werden für (a1) und (a2) Acryl- oder Methacrylmomone eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureestern bestehen, die Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen aufweisen. Spezielle Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.
- 30 30 Weitere unter (a2) einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindest 6 Kohlenstoffatomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, z. B. durch C1-6-Alkyl, Halogen oder Cyano. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.
- 35 35 Für (a3) werden in einer bevorzugten Ausführungsform Monomere eingesetzt, die eine polare Gruppe wie Carboxyl, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxy-, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether, Alkoxy-, Cyan- oder ähnliches tragen.

Moderate basische Monomere sind z. B. N,N-Dialkyl substituierte Amide, wie z. B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weitere besonders bevorzugte Beispiele für (a3) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Gycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinylsäigsäure, Tetrahydrofufurylacrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren sehr bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (a3) Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide und Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylnitril.

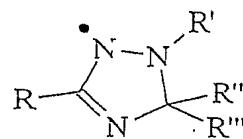
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zu den beschriebenen Comonomeren (a1) bis (a3) Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C_4 bis C_{18} bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus diesen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Generell wird durch einen steigenden Anteil eines Monomers, welches als Homopolymer eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzt, die statische Glasübergangstem-

peratur des gesamten Polymers angehoben, und der Tack sowie die Klebkraft verringern sich bei Raumtemperatur. Durch die Auswahl der Anteile an Monomeren, die als Homopolymer entweder eine niedrige oder hohe Glasübergangstemperatur besitzen, können die Eigenschaften, d. h. die Aktivierungstemperatur eingestellt werden.

5

Für den Polymerisationsprozeß durch kontrollierte radikalische Polymerisation wird vorzugsweise ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(I)

worin

10 • R, R', R'', R''' unabhängig voneinander gewählt sind oder gleich sind und

- verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkinylreste;
- H oder C₁- bis C₁₈-Alkoxy;
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Sylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkinylreste;

15 • C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR'-Gruppe in der Kohlenstoffkette;

- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyano-, Isocyano- und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁-C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkinylreste;
- C₃-C₁₂-Cycloalkylreste;
- C₆-C₁₀-Arylreste; oder
- Wasserstoff

darstellen; oder

25 • R'' und R''' miteinander in Form von Spiroverbindungen verbunden sind.

Kontrollreagenzien der Formel (I) bestehen in einer mehr bevorzugten Ausführungsform aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogene sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, stärker bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

5 Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

10 Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-but enyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

15 Beispiele für Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

20 Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorbutyl, Monobrombutyl oder Trichlorhexyl.

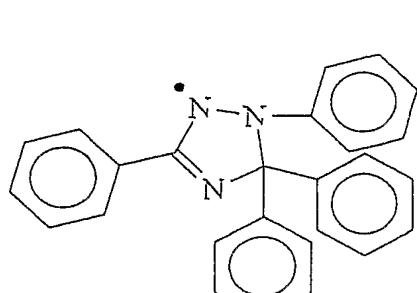
Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

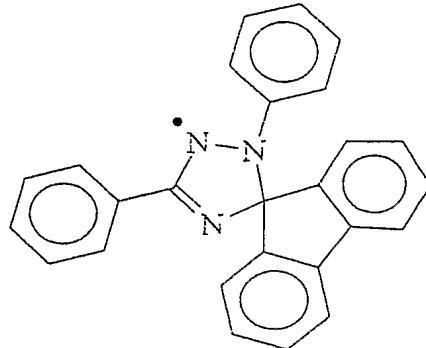
30 Als C₆-C₁₀-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl oder weiter substituiertes Phenyl, wie z. B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorbenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib) als Kontrollreagenzien eingesetzt.

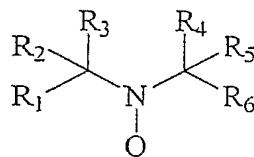


(1a)

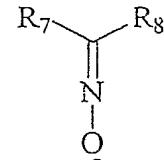


(1b)

5 Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden können die ATRP, RAFT oder Nitroxid/Tempo-kontrollierte Reaktionen eingesetzt werden. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide der Formel (lla) oder (llb) eingesetzt:



(IIa)



(11b)

wobei $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod;
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können;
- iii) Ester -COOR_9 , Alkoxide -OR_{10} und/oder Phosphonate $\text{-PO(OR}_{11}\text{)}_2$, wobei R_9 , R_{10} oder R_{11} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

15

Die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Copolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

20 Weiterhin können als kontrollierte Regler für die Polymerisation folgende Verbindungen verwendet werden:

• 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-Dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-Oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-ROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL

• 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyprrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO,

5 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chlor-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

• N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methylpropylnitroxid

• N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methylpropylnitroxid

• N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid

10 • N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid

• N-(1-Phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methylethylnitroxid

• Di-t-Butylnitroxid

• Diphenylnitroxid

• t-Butyl-t-amylnitroxid

15

Als weitere Variante kann der RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt werden. Der Prozeß ist in den Patenten WO 9801478 und WO 9931144 ausführlich beschrieben.

20 In sehr bevorzugten Ausführungsformen werden Polymerisationsprozesse durchgeführt, wie sie in DE 100 36 801.8 und DE 100 30 217.3 beschrieben sind.

In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren verwendet. Prinzipiell können hierfür jedoch alle für Acrylate bzw. Methacrylate bekannten üblichen Initiatoren eingesetzt werden. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie

30 angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodi-35 isosäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat,

t-Butylperoktoat, Benzpinacol, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist. In einer sehr bevorzugten Ausführungsform wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88TM der Fa. DuPont) verwendet.

5 Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Licht-
Bestrahlung Radikale freisetzen.

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode kann die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) eingesetzt werden, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle
10 oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden.
Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Patenten US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

15 Die mittleren Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel) der bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden derart gewählt, dass sie in einem Bereich von 50.000 und 1.500.000 liegen; speziell für die weitere Verwendung als Hitze-aktivierbare Klebebänder Haftklebemassen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200.000 bis 1.000.000 hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

20 Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln sind reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, butyl-, oder hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (Diethyl-ether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel

für die vorliegende Erfindung werden aus der Gruppe gewählt, die aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten,

5 Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon besteht.

Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 4 und 48 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktions-

10 dauer gewählt werden.

Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden. Für den Einsatz 15 von UV-Initiatoren wird mit UV-Licht der geeigneten Wellenlänge eingestrahlt. Diese Reaktion kann in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 150 °C durchgeführt werden.

Nachdem der Polymerisationsschritt beendet ist, kann das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur unterhalb 60 °C, vorzugsweise auf Raumtemperatur, abgekühlt werden.

20 Für die klebtechnischen Eigenschaften kann es von Vorteil sein, die Hitze-aktivierbare Klebemasse zu vernetzen. Für eine UV-Vernetzung werden dann bevorzugt UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Die Photoinitiatoren können vom Typ Norrish I oder Norrish II sein. Einige Gruppen von Photoinitiatoren seien im folgenden aufgezählt: Benzophenone, Acetophenone, Benzile, Benzoine, Hydroxyalkylphenone, Phenylcyclohexylketone, Anthrachinone; Trimethylbenzoylphosphinoxide, Methylthiophenylmorpholinketone, Ami- 30 noketone, Azobenzoine, Thioxanthone, Hexarylbisimidazole, Triazine oder Fluorenone, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkoxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird in „Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, von J.-P. Fouassier, Hanser Publishers, München, Wien, New York 1995“ gegeben. Ergänzend kann auf „Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings, Inks & Paints, Volume 5, A. Carroy, C. Decker, J.P. Dowling, P. Pappas, B. Monroe, ed. By P.K.T. Oldring, publ. By SITA Technology, London, England 1994“ verwiesen werden.

Für den Fall, dass die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse aus Lösung aufgetragen wird, kann es von Vorteil sein, dass sie 0,05 bis 3 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Vernetzer, basierend auf dem Gewichtsanteil der Monomere der Klebemasse, enthält.

5 Der Vernetzer ist typischer Weise ein Metallchelat oder eine organische Verbindung, das/die mit einer funktionellen Gruppe eines Comonomers reagiert und somit direkt mit dem Polymer reagiert. Für die thermische Vernetzung sind weiterhin auch Peroxide geeignet. Für Säuregruppen-enthaltende Polymere können auch multifunktionelle Isocyanate und Epoxide eingesetzt werden.

10

Für die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Poly(meth)acrylate als Hitze-aktivierbare Haftklebemassen werden die Polymere zur Optimierung optional mit zumindest einem Harz abgemischt. Als zuzusetzende klebrig-machende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen

15 Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigen-
20 schaften der resultierenden Haftklebemasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze ein-setzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromati-schen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Natur-harze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hinge-wiesen.

30 In einer weiteren vorteilhaften Weiterentwicklung werden zu der Haftklebemasse ein oder mehrere Weichmacher, wie z. B. niedermolekulare Polyacrylate, Phthalate, polare Weichmacher auf Basis von Aminen oder Weichharze hinzudosiert.

Die Acrylathaftklebemassen können des weiteren mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln, Fettsäuren, Harzen,

Keimbildnern, Blähmitteln, Compoundierungsmitteln und/oder Beschleunigern abgemischt sein.

Weiterhin können sie mit einem oder mehreren Füllstoffen wie Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Voll- oder Hohlglas(mikro)kugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikaten und Kreide versetzt sein, wobei auch der Zusatz von blockierungsfreien Isocyanaten möglich ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730

3735

3740

3745

3750

3755

3760

3765

3770

3775

3780

3785

3790

3795

3800

3805

3810

3815

3820

3825

3830

3835

3840

3845

3850

3855

3860

3865

3870

3875

3880

3885

3890

3895

3900

3905

3910

3915

3920

3925

3930

3935

3940

3945

3950

3955

3960

3965

3970

3975

3980

3985

3990

3995

4000

4005

4010

4015

4020

4025

4030

4035

4040

4045

4050

4055

4060

4065

4070

4075

4080

4085

4090

4095

4100

4105

4110

4115

4120

4125

4130

4135

4140

4145

4150

4155

4160

4165

4170

4175

4180

4185

4190

4195

4200

4205

4210

4215

4220

4225

4230

4235

4240

4245

4250

4255

4260

4265

4270

4275

4280

4285

4290

4295

4300

4305

4310

4315

4320

4325

4330

4335

4340

4345

4350

4355

4360

4365

4370

4375

4380

4385

4390

4395

4400

4405

4410

4415

4420

4425

4430

4435

4440

4445

4450

4455

4460

4465

4470

4475

4480

4485

4490

4495

4500

4505

4510

4515

4520

4525

4530

4535

4540

4545

4550

4555

4560

4565

4570

4575

4580

4585

4590

4595

4600

4605

4610

4615

4620

4625

4630

4635

4640

4645

4650

4655

4660

4665

4670

4675

4680

4685

4690

4695

4700

4705

4710

4715

4720

4725

4730

4735

4740

4745

4750

4755

4760

4765

4770

4775

4780

4785

4790

4795

4800

4805

4810

4815

4820

4825

4830

4835

4840

4845

4850

4855

4860

4865

4870

4875

4880

4885

4890

4895

4900

4905

4910

4915

4920

4925

4930

4935

4940

4945

4950

4955

4960

4965

4970

4975

4980

4985

4990

4995

5000

5005

5010

5015

5020

5025

5030

5035

5040

5045

5050

5055

5060

5065

5070

5075

5080

5085

5090

5095

5100

5105

5110

5115

5120

5125

5130

5135

5140

5145

5150

5155

5160

5165

5170

5175

5180

5185

5190

5195

5200

5205

5210

5215

5220

5225

5230

5235

5240

5245

5250

5255

5260

5265

5270

5275

5280

5285

5290

5295

5300

5305

5310

5315

5320

5325

5330

5335

5340

5345

5350

5355

5360

5365

5370

5375

5380

5385

5390

5395

5400

5405

5410

5415

5420

5425

5430

5435

5440

5445

5450

5455

5460

5465

5470

5475

5480

5485

5490

5495

5500

5505

5510

5515

5520

5525

5530

5535

5540

5545

5550

5555

5560

5565

5570

5575

5580

5585

5590

5595

5600

5605

5610

5615

5620

5625

5630

5635

5640

5645

5650

5655

5660

5665

5670

5675

5680

5685

5690

5695

5700

5705

5710

5715

5720

5725

5730

5735

5740

5745

5750

5755

5760

5765

5770

5775

5780

5785

5790

5795

5800

5805

5810

5815

5820

5825

5830

5835

5840

5845

5850

5855

5860

5865

5870

5875

5880

5885

5890

5895

5900

5905

5910

5915

5920

5925

5930

5935

5940

5945

5950

5955

5960

5965

5970

5975

5980

5985

5990

5995

6000

6005

6010

6015

6020

6025

6030

6035

6040

6045

6050

6055

6060

6065

6070

6075

6080

6085

6090

6095

6100

6105

6110

6115

6120

6125

6130

6135

6140

6145

6150

6155

6160

6165

6170

6175

6180

6185

6190

6195

6200

6205

6210

6215

6220

6225

6230

6235

6240

6245

6250

6255

6260

6265

6270

6275

6280

6285

6290

6295

6300

6305

6310

6315

Wenn die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse UV-vernetzt werden sollte, so erfolgt dies durch ultraviolette Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 450 nm, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm.

5 Zur UV-Vernetzung kann aber auch monochromatische Strahlung in Form von Lasern verwendet werden. Um Überhitzungen zu vermeiden, kann es angebracht sein, den UV-Strahlengang teilweise abzuschatten. Weiterhin können spezielle Reflektorsysteme eingesetzt werden, die als Kaltlichtstrahler fungieren, um so Überhitzungen zu vermeiden.

10 Wenn auch nicht für das erfindungsgemäße Verfahren von Vorteil, so kann es angebracht sein, die erfindungsgemäßen Hitze-aktivierbaren Polymere mit Elektronenstrahlen auch zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen könnten, stellen Linearkathodensysteme, Scannersysteme beziehungsweise Segmentkathodensysteme dar, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine 15 ausführliche Beschreibung des Standes der Technik und der wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne „Electron Beam Processing“ in Vol. 1 „Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints“ publ. Sita Technology, London 1991. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV bis 300 kV. Die angewandten Strahlungsdosen 20 bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere 20 bis 100 kGy.

Im weiteren wird die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Poly(meth)acrylates als Hitze-aktivierbare Haftklebemasse beansprucht.

Insbesondere ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Haftklebemasse für ein Klebeband von Vorteil, wobei die Haftklebemasse ein- oder beidseitig auf einen Träger aufgetragen sein kann.

Beispiele

30

Testmethoden

Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die Eigenschaften, insbesondere die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen zu evaluieren.

35

180°-Klebekrafttest (Test A)

Ein 20 mm breiter Streifen eines Klebebandes, das aus einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Hitze-aktivierbaren (Meth)acrylatklebemasse (50 g/m²) bestand, wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Streifen wurde zweimal mit einem 2-kg-Gewicht auf das

5 Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter klimatisierten Bedingungen (23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.

10

180°-Klebekrafttest nach Hitze-Aktivierung (Test B)

Es wurde analog Test A vorgegangen. Die Verklebung wurde auf einer beheizbaren Klebekraft-Schiene vorgenommen, wobei hier eine Temperatur von 35 °C als Meßtemperatur gewählt wurde. Für die Durchführung der Anwendung wurde zuvor der Meßstreifen 15 in einem Trockenschrank auf 35 °C vorgeheizt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) (Test C)

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät Mettler DSC 30 der Firma Mettler durchgeführt. Für die Messung wurden ca. 10 mg Probe eingewogen. Die Aufheizrate betrug 20 10 K pro Minute. Es wird unter Stickstoff-Atmosphäre gemessen. Es wurden zwei Aufheizkurven nacheinander aufgenommen, wobei nur die zweite Kurve ausgewertet wurde.

Gelpermeationschromatographie GPC (Test D)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD erfolgte durch die Firma Polymer Standards Service in Mainz. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10³ sowie 10⁵ und 10⁶ mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde 30 gegen PMMA-Standards gemessen.

Herstellung von Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat

Die Synthese des Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonates erfolgt ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift

von Synth. Communications 18(13), S. 1531 - 1536, 1988. Ausbeute nach Destillation: 72 %.

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 7,20 - 7,40 (m, 10 H), 1,53, 1,59 (2 x d, 6 H), 3,71, 3,81 (2 x m, 2 H).

Polymerisationen

Vergleichsbeispiel R1:

10 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 180 g Butylacrylat, 100 g tert.-Butylacrylat, 100 g Methylmethacrylat und 170 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64TM, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und 15 die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 5 und nach 7 h jeweils 1 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16TM, Fa Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur 20 abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel R2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 200 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g N,N-Dimethylacrylamid, 120 g Methylmethacrylat und 120 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64TM, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit 30 wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 5 und nach 7 h jeweils 1 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16TM, Fa Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur 35 abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel R3:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 36 g Acrylsäure, 124 g Butylacrylat, 120 g tert.-Butylacrylat, 120 g Methylmethacrylat und 170 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde 5 der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64TM, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 5 und nach 7 h jeweils 1 g Bis-(4-tert.-10 butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16TM, Fa. Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 3 gezeigt.

15 Beispiel 1:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 180 g Butylacrylat, 100 g tert.-Butylacrylat, 100 g Methylmethacrylat, 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat und 40 g Ethylacetat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 20 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64TM, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 80 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 8 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,15 g AIBN hinzugegeben. Nach 36 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 4 gezeigt.

Beispiel 2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 200 g 30 2-Ethylhexylacrylat, 80 g N,N-Dimethylacrylamid, 120 g Methylmethacrylat, 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat und 50 g Ethylacetat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64TM, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 80 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 8 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktions-35

zeit wurden wiederum 0,15 g AIBN hinzugegeben. Nach 36 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 5 gezeigt.

5

Beispiel 3:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 36 g Acrylsäure, 124 g Butylacrylat, 120 g tert.-Butylacrylat, 120 g Methylmethacrylat, 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat und 40 g Ethylacetat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64TM, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 80 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 8 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,15 g AIBN hinzugegeben. Nach 36 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 6 gezeigt.

10

15

Ergebnisse

20 Als Referenzmuster wurden die Vergleichsbeispiele R1 bis R3 hergestellt. Die Vergleichsbeispiele wurden konventionell durch freie radikalische Polymerisation hergestellt. Im Vergleich hierzu wurden die Polymere 1, 2 und 3 über eine kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt. Alle Polymerisate wurden mit Test C analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Beispiel	M _w [g/mol]	Polydispersität PD
R1	691000	4,5
R2	723000	4,7
R3	693000	4,8
1	386000	2,2
2	398000	2,0
3	365000	1,9

25

M_w: mittleres Molekulargewicht aus GPC

PD: M_w/M_n = Polydispersität aus GPC

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die kontrolliert geführten radikalischen Polymerisationen eine bedeutend engere Molekulargewichtsverteilung (PD) liefern. Die Polydispersitäten der Vergleichsbeispiele liegen generell deutlich höher.

5 Im folgenden wurden die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Beispiele mittels DSC bestimmt. Die Glasübergangstemperatur gibt die Temperatur an, an der bestimmte Polymerkettensegmente anfangen, sich zu bewegen, und die Haftklebemasse klebrig wird. Um nun eine möglichst enge Schalttemperatur für ein Hitze-aktivierbares Haftklebeband zu erreichen, sollte der Bereich der Glasübergangstemperatur möglichst eng sein.

10 Ermittelt wird dieser Bereich aus den DSC-Meßwerten, wobei Ausgleichslien durch die ansteigende Kurve vor und nach der Glasübergangstemperatur gelegt werden. Durch das Anlegen einer dritten Gerade an der Glasübergangstemperatur ergeben sich zwei Schnittpunkte, die zum einen mit dem Beginn der Erweichung und zum anderen mit dem Ende des Glasübergangstemperaturbereiches korrelieren. Vor dem Anfangspunkt und

15 nach dem Endpunkt verändern sich die Eigenschaften des Polymers nicht mehr. Die einzelnen DSC-Diagramme der Vergleichsbeispiele R1 bis R3 und die Beispiele 1 bis 3 sind in den Figuren 1 bis 6 dargestellt. Die jeweiligen Glasübergangstemperaturen bzw. die Anfangs- und Endpunkte sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiel	DSC	Glasübergangstemperatur T_g	T_{Anfang} [°C]	T_{Ende} [°C]	ΔT
R1	Figur 1	34,2 °C	25,8	42,6	16,8
R2	Figur 2	49,3 °C	36,5	62,0	25,5
R3	Figur 3	60,8 °C	52,6	69,0	16,4
1	Figur 4	35,5 °C	30,7	40,2	9,5
2	Figur 5	45,6 °C	542,5	48,6	6,1
3	Figur 6	60,6 °C	57,1	64,0	6,9

20

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Vergleichsbeispiele R1 bis R3 einen bedeutend größeren Temperaturaktivierungsbereich aufweisen. Die ermittelten Werte zeigen alle ein ΔT von größer 15 °C. Die engverteilten Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen weisen dagegen einen Temperaturaktivierungsbereich ΔT von z. T. deutlich kleiner 15 °C auf

25 (Beispiele 1 bis 3). Weiterhin kann der Tabelle 2 entnommen werden, dass durch die

Wahl sowie der Zusammensetzung der Comonomere die Glasübergangstemperatur und somit auch die Aktivierungstemperatur gesteuert werden kann.

Der engere Aktivierungsbereich hat für industrielle Anwendungen oder im medizinischen

5 Bereich große Vorteile, insbesondere, wenn temperaturempfindliche Substanzen verklebt werden, die einer maximalen Temperatur ausgesetzt werden können. Gerade im biologischen Bereich existieren für viele Verklebungen rund um die menschliche Haut natürliche Grenzen durch die Körpertemperatur. So sollte zur Repositionierbarkeit bei Raumtemperatur eine Verklebung nur eine möglichst geringe Klebkraft aufweisen und nach der 10 Erwärmung die maximale Klebkraft möglichst schnell erreicht werden.

● Im Hinblick auf diese Anwendung wurde für Vergleichsbeispiel R1 und Beispiel 1 die Klebkraft bei 23 °C und bei 35 °C gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

15

Tabelle 3

Beispiel	KK-Stahl, 35 °C [N/cm]	KK-Stahl, 23 °C [N/cm]
R1	3,3	0,6
1	3,4	0,2

KK: Klebkraft

50 g/m² Masseauftrag

● Tabelle 3 kann entnommen werden, dass das Vergleichsbeispiel R1 eine bedeutend höhere Klebkraft bereits unter Normbedingungen (23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit) aufweist. Durch die geringere Klebkraft von Beispiel 1 lässt sich diese Haftklebemasse deutlich besser repositionieren. Erwärmt man dagegen Beispiel 1 oder Vergleichsbeispiel 1, so besitzen beide bei höheren Temperaturen (35 °C) etwa die gleiche Klebkraft. Der Unterschied im Klebverhalten ist eine Folge des engeren Aktivierungsbereiches.

25

Neben der bereits beschriebenen medizinischen Anwendung existiert auch im industriellen Bereich eine Reihe von Verklebungen, die eine gute Repositionierbarkeit bei Raumtemperatur und eine erhöhte Klebkraft bei Prozeßbedingungen erfordern. Diese Anwendungen sind in vielen Fällen nicht permanente Verklebungen, d. h. die Verklebung wird 30 am Ende des Prozesses wieder aufgelöst. In den meisten Fällen wird gewünscht, dass

für die Auflösung der Verklebung ein möglichst geringer Kraftaufwand benötigt wird. Dies ist ebenfalls eine sehr bevorzugte Anwendung für die erfindungsgemäßen Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen.

Patentansprüche

1. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse, umfassend ein Polymer oder Copolymer aus einer Monomerzusammensetzung, die zumindest 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ umfaßt, wobei R_1 H oder CH_3 darstellt und R_2 H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei das Polymer oder Copolymer

5 eine statische Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 120 °C aufweist;

10 einen Temperaturaktivierungsbereich von 15 °C oder weniger aufweist; und

15 eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 2,5 oder weniger aufweist.

20 2. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerzusammensetzung

(a1) 10 bis 85 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines nicht-tertiären Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von 0 °C oder weniger aufweist;

(a2) 0 bis 70 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von mindestens 50 °C aufweist; und

(a3) 5 bis 50 Gew.-% eines Monomers, das eine polare funktionelle Gruppe trägt;

umfaßt.

30 3. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a1) und (a2) unabhängig voneinander aus einer Gruppe ausgewählt sind, die Acryl- und Methacrylsäureester umfaßt, die jeweils Alkylgruppen mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen aufweisen.

35 4. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a1) und (a2) unabhängig voneinander aus

einer Gruppe ausgewählt sind, die Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylimethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylimethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat und deren verzweigten Isomere umfaßt.

- 5 5. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a2) aus einer Gruppe ausgewählt ist, die monofunktionelle Acrylate und Methacrylate von überbrückten substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylalkoholen umfaßt, die zumindest 6 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 10 6. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a2) aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat umfaßt.
- 15 7. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die polare Gruppe der Komponente (a3) eine Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Hydroxy-, Lactam-, Lacton-, N-substituierte Amid-, N-substituierte Amin-, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether-, Alkoxy- oder Cyan-Gruppe ist.
- 20 8. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Copolymer eine statische Glasübergangstemperatur von 0 °C bis 100 °C aufweist.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung einer Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerzusammensetzung durch kontrollierte radikalische Polymerisation polymerisiert wird.
- 30 10. Verwendung einer Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für ein Klebeband.
- 35 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse auf eine oder beide Seiten eines Trägers beschichtet ist.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse. Dabei ist vorgesehen, dass die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ein Polymer oder Copolymer aus einer Monomer-
5 zusammensetzung umfaßt, die zumindest 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ umfaßt, wobei R_1 H oder CH_3 darstellt und R_2 H oder eine Alkyl-
kette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei das Polymer oder Copolymer
eine statische Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 120 °C aufweist;
10 einen Temperaturaktivierungsbereich von 15 °C oder weniger aufweist; und
eine Molekulargewichtsverteilung $\text{M}_\text{W}/\text{M}_\text{N}$ von 2,5 oder weniger aufweist.

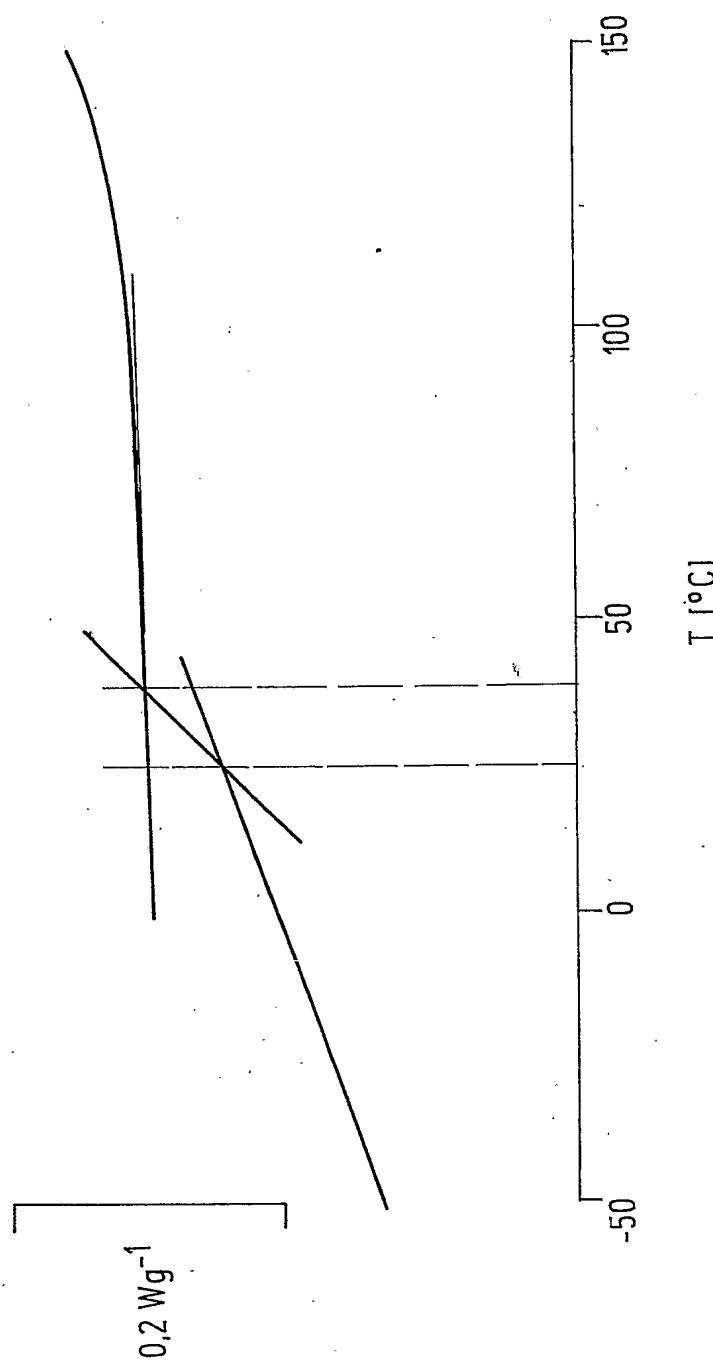


Fig.1 (Stand der Technik)

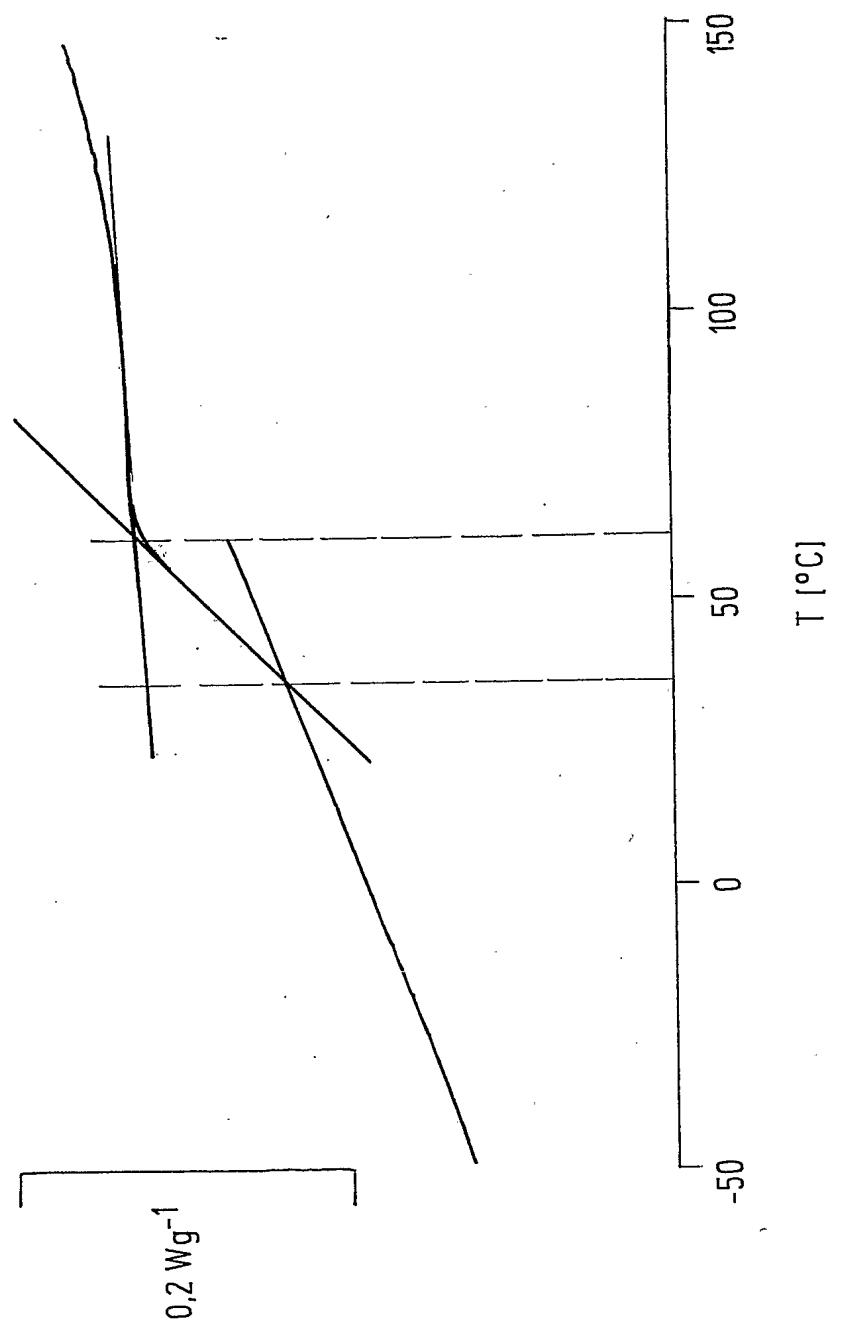


Fig.2 (Stand der Technik)

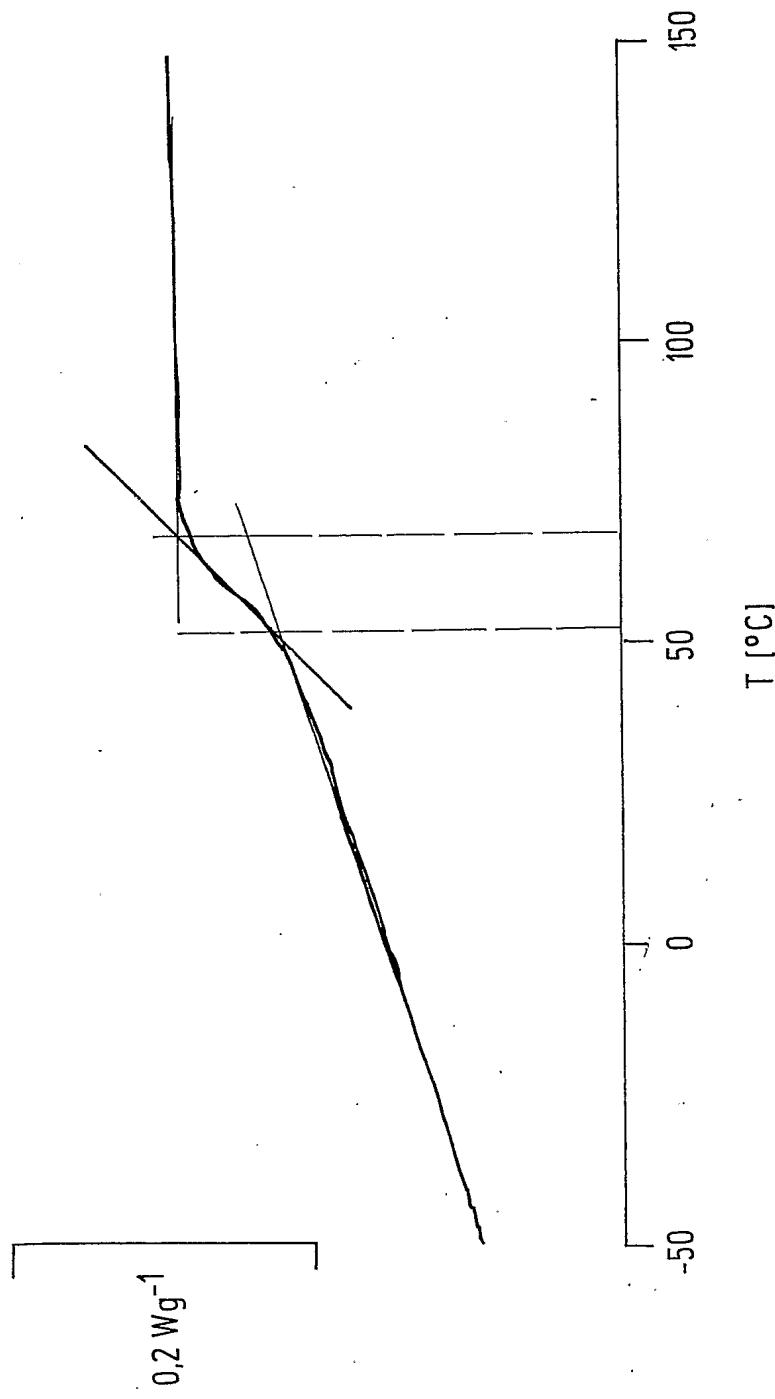
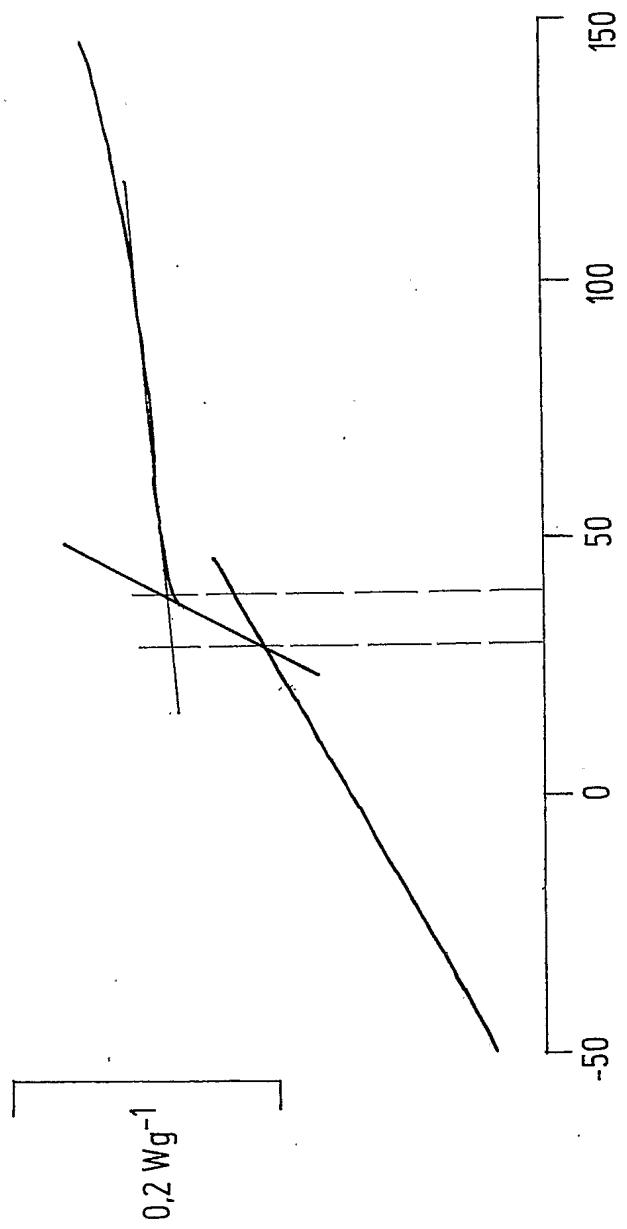


Fig.3 (Stand der Technik)

Fig. 7



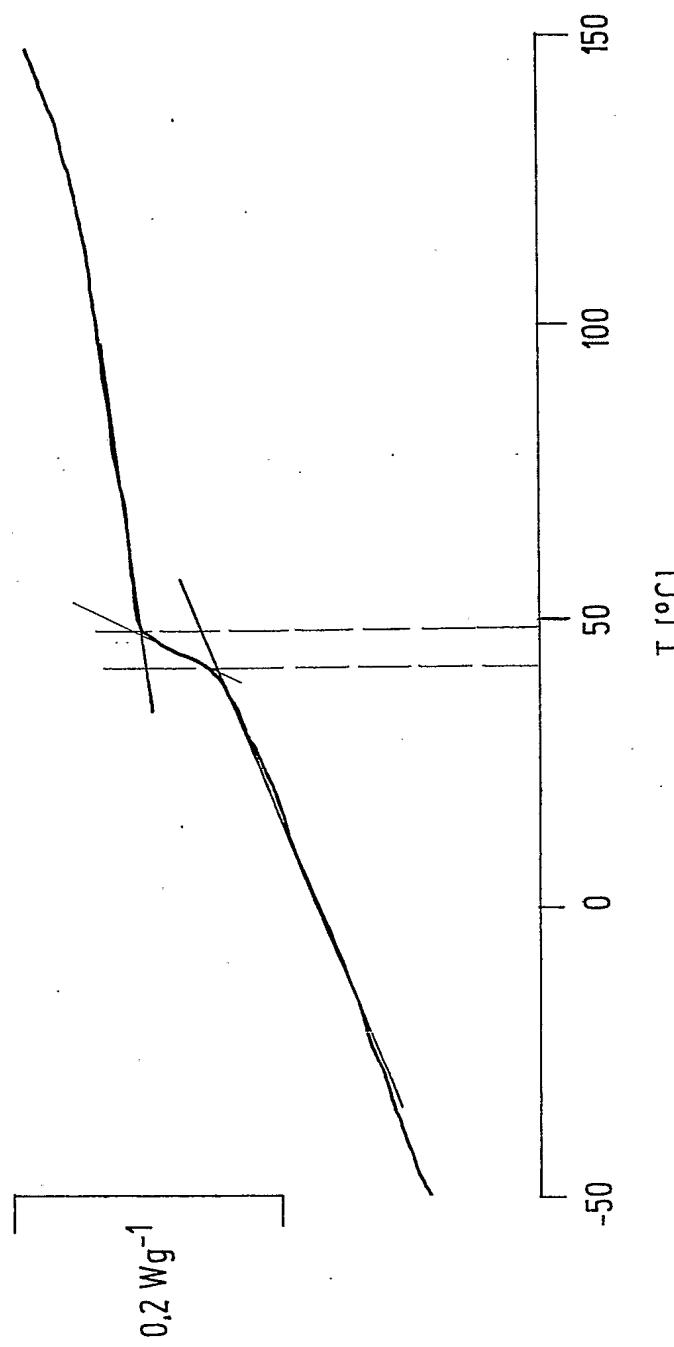


Fig.5

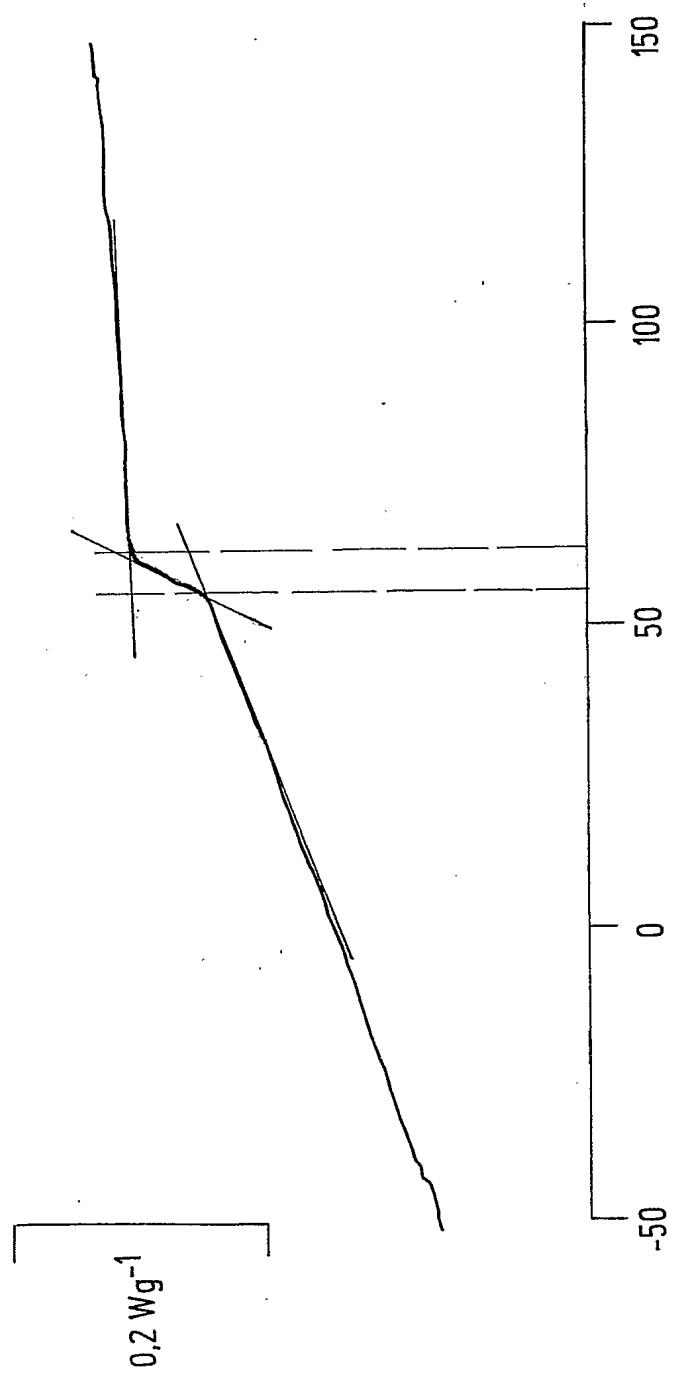


Fig.6